



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

공유결합으로 네트워크화된 탄소나노튜브 매트
의 열적 특성 연구

Study on the thermal property of covalently
networked carbon nanotube mats

2014년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 홍 구

공유결합으로 네트워크화된 탄소나노튜브 매트
의 열적 특성 연구

Study on the thermal property of covalently
networked carbon nanotube mats

지도 교수 유 응 열

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2013 년 11 월

서울대학교 대학원
재료공학부
김 홍 구

김홍구의 공학석사 학위논문을 인준함
2014 년 2 월

위 원 장 _____ 윤 재 루 (인)

부위원장 _____ 유 응 열 (인)

위 원 _____ 김 미 영 (인)

학위논문 원문제공 서비스에 대한 동의서

본인의 학위논문에 대하여 서울대학교가 아래와 같이 학위논문 제공하는 것에 동의합니다.

1. 동의사항

- ① 본인의 논문을 보존이나 인터넷 등을 통한 온라인 서비스 목적으로 복제할 경우 저작물의 내용을 변경하지 않는 범위 내에서의 복제를 허용합니다.
- ② 본인의 논문을 디지털화하여 인터넷 등 정보통신망을 통한 논문의 일부 또는 전부의 복제, 배포 및 전송 시 무료로 제공하는 것에 동의합니다.

2. 개인(저작자)의 의무

본 논문의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락하는 등 동의 내용을 변경하고자 할 때는 소속대학(원)에 공개의 유보 또는 해지를 즉시 통보하겠습니다.

3. 서울대학교의 의무

- ① 서울대학교는 본 논문을 외부에 제공할 경우 저작권 보호장치(DRM)를 사용하여야 합니다.
- ② 서울대학교는 본 논문에 대한 공개의 유보나 해지 신청 시 즉시 처리해야 합니다.

논문제목 : (Place thesis title here)

학위구분 : 석사 ☐ · 박사 ☐

학 과 : (Department)

학 번 : (Student number)

연 락 처 : (Contact info)

저 작 자 : (Name) 인)

제 출 일 : 2014 년 월 일

서울대학교총장 귀하

국문초록

본 논문은 탄소나노튜브를 공유 결합하여 수평 방향으로 높은 열전도도를 갖는 탄소나노튜브 매트 제조를 위한 데 목적이 있다. 또한 탄소나노튜브 매트의 열적 특성을 측정함에 있어 나타나는 방법상의 한계를 기술하고, 공유 결합과 열전도도의 관계를 고찰하였다.

먼저 가교제인 벤조퀴논 용액을 이용하여 탄소나노튜브를 공유 결합한 후 진공 여과 장치를 사용하여 탄소나노튜브 매트를 만들었으며, 공유 결합 여부를 육안관찰 및 장비를 이용하여 정성적으로 평가하였다.

그 후, 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 수평 방향 열전도도를 레이저 섬광법(Laser flash method)을 이용하여 측정하였다. 그 결과, 두께 $50\mu\text{m}$ 정도의 시편에서 열확산도는 대략 $1,000\text{mm/s}^2$, 열전도도는 300W/mK 정도로 높은 열적 특성을 나타내었다. 그러나 가시적인 열분포 실험인 적외선 카메라와 열분포 측정 필름을 이용하여 측정한 결과는 위의 결과와는 상반된, 열이 수평 방향으로 전달되지 않는 형태가 관찰되었다. 또한, 유한요소법을 이용하여 열전달 해석을 수행한 결과도 열이 수평으로 퍼져 나가지 않는 것이 확인되었다. 그리고 앞의 결과와 비교하기 위해 공유 결합되지 않은 탄소나노튜브 매트의 수평 방향 열전도도를 레이저 섬광법을 이용하여 측정하였다. 그 결과, 두께는 $40\mu\text{m}$ 로 조금 차이는 있지만 오히려 더 높은 $1,500\text{mm/s}^2$ 정도의 열확산도를 나타내었다.

결과적으로, 레이저 섬광법을 이용한 수평 방향 열확산도 결과는 공유 결합과는 관계 없이 두께에 의존하는 경향을 보였으며, 두께가 $100\mu\text{m}$ 이상에서는 수십 정도로 열확산도가 급격히 떨어지는 경향을

보였다. 이는 진공 여과 장치를 이용하여 제조시 두께가 증가함에 따라 제대로 공유 결합이 이루어지지 않았기 때문이며, 레이저 섬광법에서 탄소나노튜브 매트 of 열확산도가 높게 측정된 것은 완벽하지 않지만 탄소나노튜브 간의 미미한 정도의 열전달이 이루어져 장비에 의해 정밀 측정되었기 때문에, 가시적 열분포 실험에서 확인할 수 없었던 것은 미미한 정도의 열전달을 정밀하게 측정할 수 없기 때문으로 판단되며, 레이저 섬광법을 이용해서는 탄소나노튜브 매트의 정확한 열적 특성을 측정할 수 없는 한계가 있음을 확인하였다. 또한, 본 연구에서의 공유 결합과 열전도도의 상관 관계는 없는 것으로 여겨진다.

주요어: 탄소나노튜브, 공유 결합, 레이저 섬광법, 열확산도, 열전도도

학번: 2012-22533

목 차

국문초록	i
표 목록	v
그림 목록	vi
1. 서론	1
2. 실험	5
2.1 재료	5
2.2 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 제조	5
2.2.1 탄소나노튜브 분산 용액과 벤조퀴논 용액 준비	5
2.2.2 공유 결합 반응	6
2.2.3 진공 여과 및 탄소나노튜브 매트 형성	7
2.2.4 건조 및 분리	7
2.2.5 대면적 탄소나노튜브 매트 제조	8
2.3 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 정성적 평가	9
2.3.1 육안/광학/전자현미경 분석	9
2.3.2 TGA 분석	9
2.3.3 FT-IR 분석	9
2.3.4 XPS 분석	10
2.4 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 특성 평가	10
2.4.1 기계적 특성 평가	10
2.4.2 열전도도 측정	11
2.4.3 열분포 특성 평가	13
2.4.4 열전달 해석	15

3. 결과 및 고찰	17
3.1 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 제조.....	17
3.1.1 직경47mm/90mm 탄소나노튜브 매트 형성	17
3.1.2 탄소나노튜브 매트의 표면 분석	18
3.1.3 탄소나노튜브 매트의 정성적 분석	20
3.2 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 기계적 특성 ..	25
3.2.1 벤조퀴논의 양에 따른 기계적 특성	25
3.2.2 탄소나노튜브 매트 크기에 따른 기계적 특성	26
3.3 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 열적 특성 ..	27
3.3.1 레이저 섬광법을 이용한 열적 특성 평가.....	27
3.3.2 가시적 검증 실험을 이용한 열적 특성 평가	33
3.3.3 시뮬레이션 해석을 통한 열적 특성 평가.....	35
3.3.4 비공유 결합 탄소나노튜브 매트와의 비교	36
3.3.5 두께에 따른 열적 특성 비교.....	37
4. 결론	39
참고 문헌	41
Abstract	43

표 목 록

Table 1. Elements ratio of the graphite film.....	3
Table 2. The thermal characteristics of various conditions	4
Table 3. The values of the samples according to classifications	16
Table 4. Bonding energy of N atom in mats	23
Table 5. Bonding energy of N atom.....	23
Table 6. The thermal properties of mats according to the thinckness	28
Table 7. Temperature decrement of graphite film & mat	34

그림 목록

Figure 1. SEM images of the graphite film	2
Figure 2. TEM image of the graphite film cross section & diagram of the graphite film inside	2
Figure 3. EDS of the graphite film	3
Figure 4. Carbon nanotube & benzoquinone solution.....	5
Figure 5. Crosslinking structure: (a) Mechanism of crosslinking (b)Structure of the mats.....	6
Figure 6. Vacuum filtration apparatus	7
Figure 7. The lager filtration apparatus (a)Device design(b)Actual shape	8
Figure 8. DMA equipment with a mounted sample	10
Figure 9. Measurement principle & the result graph	11
Figure 10. Laser Flash Analyzer: (a)LFA447 (b)Measurement principle of in-plane direction.....	12
Figure 11. Apparatus of heat source & sample lacion	13
Figure 12. Color changes of the heat distribution film according to temperature	14
Figure 13. Measurement configuration using the heat distribution film.....	14
Figure 14. Geometry of the heat source & sample	16
Figure 15. Covalently crosslinked mats: (a)Before detaching from the filter paper (b)After detaching from the filter paper (c)SEM image of the mat.....	17
Figure 16. Covalently crosslinked mat according to size	18
Figure 17. Covalently crosslinked/pristine mats:	

(a)Filterpaper surface (b)Optic images of filterpaper surface (c)SEM images of mats.....	19
Figure 18. TGA graph	21
Figure 19. FT-IR graph: (a) Pristine mat (b)Covalently crosslinked mat.....	22
Figure 20. Bonding energy distribution graph: (a)Pristine mat (b)Covalently crosslinked mat.....	24
Figure 21. Stress-strain curve according to the crosslinking agent ratio.....	25
Figure 22. Stress-strain curve according to the mat size	26
Figure 23. In-plane thermal diffusivity signal of the covalently crosslinked mat.....	27
Figure 24. Details of the measurement results	32
Figure 25. Results of heat distribution: (a)Location of heat source & sample (b)Infrared heat distribution images	33
Figure 26. Results of heat distribution with heat distribution film	34
Figure 27. Results of FEA: (a) Graphite film (b) Crosslinked mat	35
Figure 28. In-plane thermal diffusivity results of the pristine mats.....	36
Figure 29. Thermal diffusivity results of the thick crosslinked mats.....	37
Figure 30. Thermal diffusivity values according to the thickness.....	38

1. 서론

근래에 일상생활에서 이용되는 노트북이나 휴대전화로 대표되는 전자기기의 개발 추세는 고성능화, 고경량, 소형화이다. 전자기기의 고성능화, 고경량, 소형화에 따라 내부의 내장 전자부품은 대용량화, 고집적화가 진행되고 있으며, 이에 따라 전자기기 내부의 발열량이 매우 증가하고 있다.

종래에는 전자기기로부터 발생하는 열을 구리나 알루미늄 등의 열전도성이 좋은 금속판 등을 통해 외부로 배출시켰지만, 고경량, 소형화에 따라 금속보다 더욱 가볍고 이방성의 열전도도가 뛰어난 대체 물질의 필요성이 중요하게 대두되었다. 탄소나노재료(CNT, Graphene)는 그 무게가 가볍고, $2,000\text{W/m}\cdot\text{K}$ 이상의 높은 열전도 특성[1-3]을 보여, 최근 다양한 분야에 적용이 시도되고 있다.

현재 히트 스프레더 시장을 주도하고 있는 열전달 재료는 Kaneka 사의 인조 그래파이트 필름(Graphite film)이며, 본격적인 연구에 앞서 방향 설정을 위해 인조 그래파이트 필름을 분석해보았다.

Figure 1은 실제 전자현미경(SEM)을 통해 관찰한 인조 그래파이트 필름 내부 구조의 모습이다. 단면을 절단하여 관찰한 결과 매우 얇은 그래핀(그래파이트)이 고밀도로 적층되어 있는 형태이며, 판상의 형태로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 Figure 2의 Kaneka 사 공개[4]하고 있는 인조 그래파이트 내부 구조와 일치한다. TEM 사진을 통해서 매우 얇은 그래핀이 가지런히 뻗뻗히 층을 이루고 있음을 확인 할 수 있다.

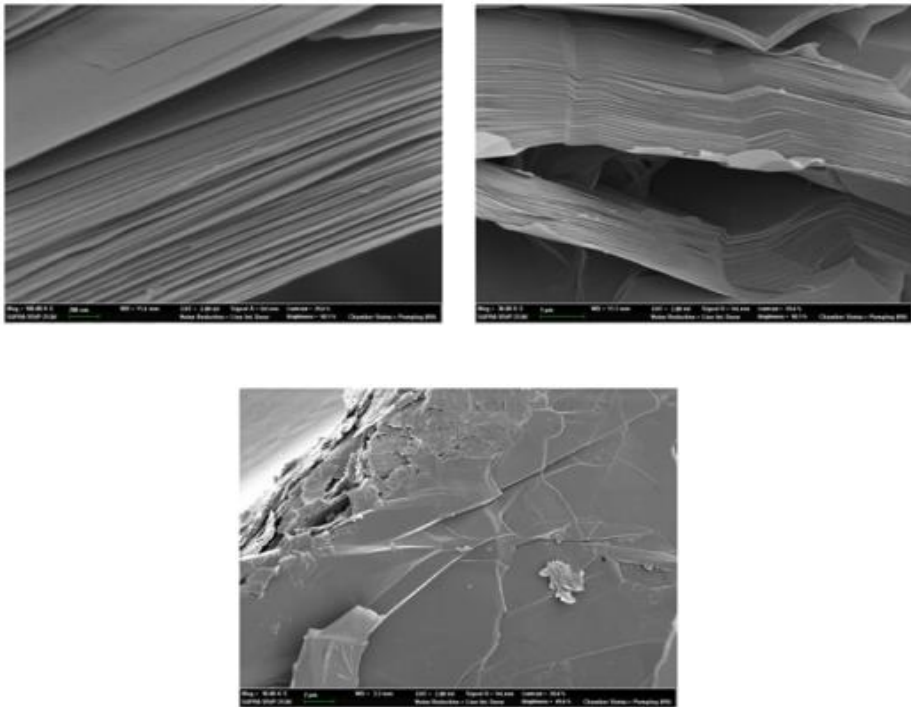


Figure 1. SEM images of the graphite film

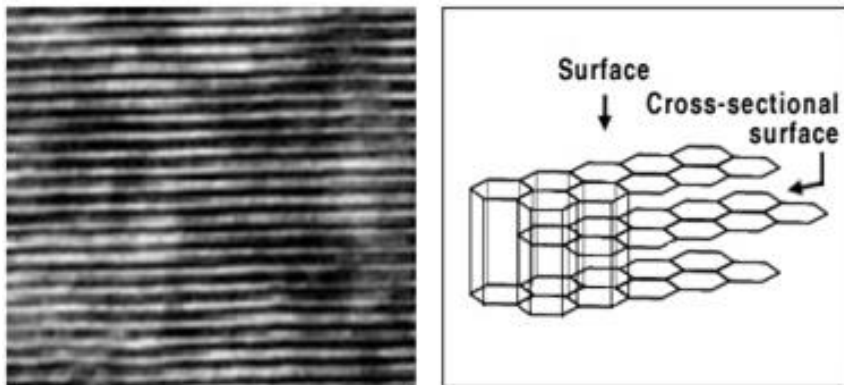


Figure 2. TEM image of the graphite film cross section & diagram of the graphite film inside

EDS를 이용하여 인조 그래파이트 필름의 내부 성분을 분석한 결과는 Figure 3와 Table 1에 나타내었다. 고열 전도성과 2,000℃ 이상에서도 사용 가능한 고온 안정성의 BN(보론 질화물)이 다량 첨가된 것을 알 수 있었다.

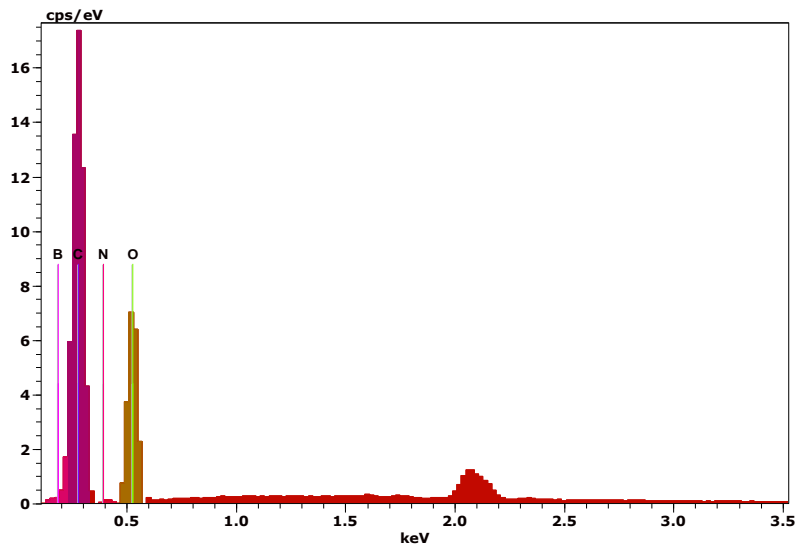


Figure 3. EDS of the graphite film

Table 1. Elements ratio of the graphite film

Element	wt%	at%
B	14.26	16.45
C	64.34	66.79
N	0.70	0.63
O	20.69	16.13

또한, 공개된 특허자료[5]를 참고하면 폴리이미드 필름을 그래핀 생성을 위한 전구체로 사용하고, 온도는 2,800~3,000℃의 고온 공정을 도입하여 인조 그래파이트 필름을 제조함을 알 수 있다. 이로부터 고비용의 재료 및 제조 공정이 현재의 그래파이트 필름 제조에 필요함을 확인 할 수 있었다. 아래 Table 2는 공정온도에 따른 물성을 표시한 것으로 공정온도가 높을수록 열전도도가 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 높은 탄화온도로 그래핀 구조가 더욱 잘 발달되기 때문이 것으로 판단된다.

Table 2. The thermal characteristics of various conditions

Heat treatment temperature (°C)	Starting material Thickness (μm)	Graphite Thickness (μm)	Thermal conductivity (W/m · K)	Thermal diffusivity ($\times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$)
2800	12.5	5.0	1481	9.5
	50	21	1305	9
	75	33	1500	9.9
	125	55	1486	10
3000	12.5	4.9	1767	10.3
	25	10.6	1760	10.3
	50	20	1725	10.2
	75	32.5	1536	10
	125	55.5	1505	10

기존 개발 상품인 인조 그래파이트 필름은 열전도도가 대략 1,500W/mK 으로 성능이 우수하지만, 고온(2,800~3,000℃)의 공정과 고비용이 소요되는 방법이다. 이러한 방법은 본 연구에서 적용이 어려워 간편한 공정과 저비용으로 고성능 히트 스프레더를 제조할 수 있는 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 제조하여 열적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 사용된 재료는 아민기(NH_2)가 도입된 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT- NH_2 /Nanocyl 사), 용매는 디메틸포름아미드(N,N Dimethylformamide (DMF)/대정 화학 금속사)이며, 공유결합을 위한 가교제로는 벤조퀴논(p-Benzoquinone, Aldrich 사)으로 별도의 처리 없이 바로 사용하였다.

2.2 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 제조

2.2.1 탄소나노튜브 분산 용액과 벤조퀴논 용액 준비[6, 7]

20mg의 MWCNT- NH_2 를 DMF 용매 15ml에 넣은 후, sonication 장비를 이용하여 200~300분 정도 분산하여 만든다.

100mg의 벤조퀴논을 DMF 용매 10ml에 넣은 후, 30분 정도 sonication 장비를 이용하여 완전히 용해됨을 확인한다. 그리고 산촉매 반응을 위해 염산(HCl)을 주입하며 용해된 벤조퀴논 용액의 pH가 5 정도 되게 양을 조절한다. 제조된 탄소나노튜브 분산액과 벤조퀴논 용액은 Figure 4에 나와있다.



Figure 4. Carbon nanotube & benzoquinone solution

2.2.2 공유 결합 반응

분산된 탄소나노튜브 용액에 염산이 첨가된 벤조퀴논 용액을 첨가하여 sonication 장비를 이용하여 75℃에서 200~300분 정도 반응시킨다. 탄소나노튜브와 벤조퀴논의 공유 결합 모식도와 본 실험에서 목표로 하는 매트 형태는 Figure 5와 같다. 75℃ 온도에서 탄소나노튜브 분산액과 pH를 5로 맞춘 벤조퀴논 용액이 산촉매 반응을 하여 탄소나노튜브에 도입되었던 아민(NH₂)기의 질소(N)가 벤조퀴논의 탄소(C)와 강한 이중 결합을 하여 공유 결합하게 된다.

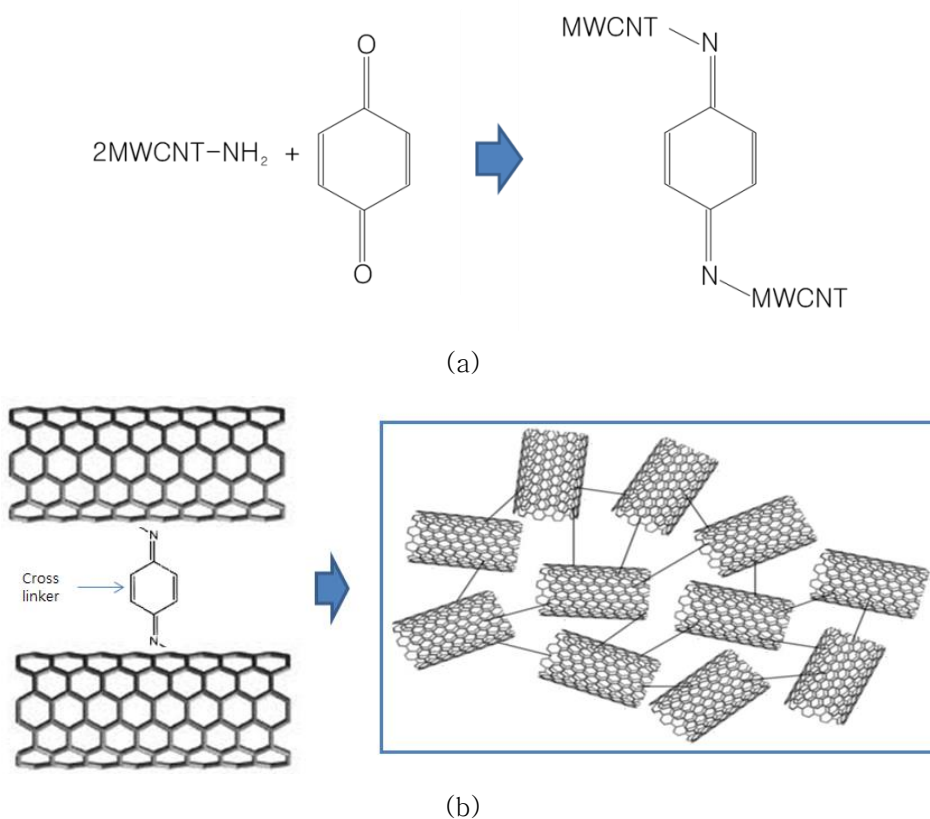


Figure 5. Crosslinking structure: (a) Mechanism of crosslinking

(b) Structure of the mats

2.2.3 진공 여과 및 탄소나노튜브 매트 형성

벤조퀴논과 반응하여 공유 결합된 탄소나노튜브 용액을 진공 여과 장치를 이용하여 탄소나노튜브로만 구성된 매트 형태로 만든다. 여과 장치는 Figure 6과 같이 용액을 담는 유리 깔대기(Glass funnel), 유리 깔대기 지지대(Fritted glass support base), 알루미늄 클램프(Aluminum clamp), 실리콘 마개와 여과물을 담은 여과병으로 구성된다. 이때, 탄소나노튜브가 걸러지는 여과지(기공 $0.45\mu\text{m}$, 직경 47mm)는 유리 깔대기와 지지대 사이에 들어간다. 앞선 과정에서 공유 결합이 형성된 용액을 유리깔대기에 붓고, 모터를 가동하면 용매가 여과되면서, 여과지에는 탄소나노튜브 매트만 남게 된다.

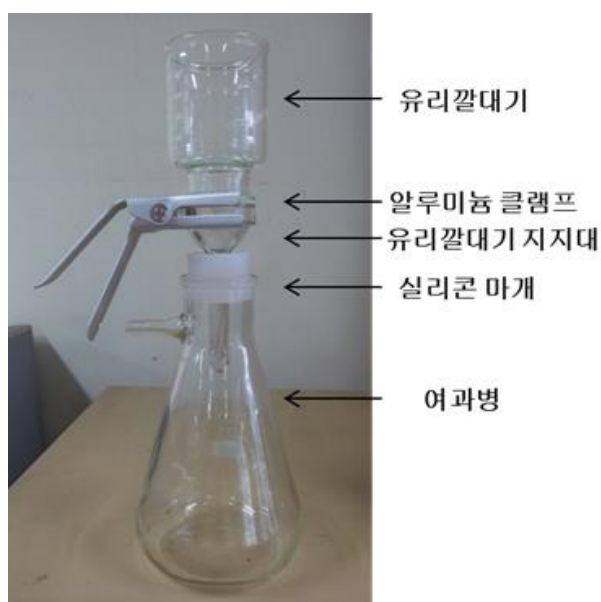


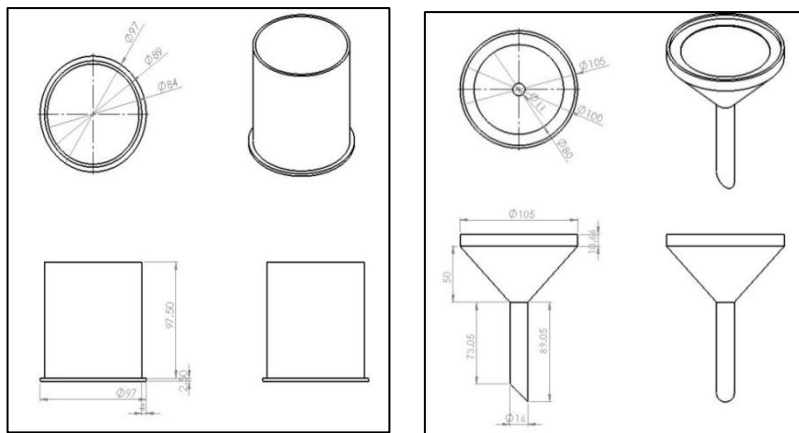
Figure 6. Vacuum filtration apparatus

2.2.4 건조 및 분리

마지막 과정으로, 오븐을 이용하여 80°C 에서 4시간 정도 건조한 후, 탄소나노튜브 매트를 여과지에서 분리한다.

2.2.5 대면적 탄소나노튜브 매트 제조

직경 90mm의 탄소나노튜브 매트 제조를 위해 Figure 7의 형태로 여과 장치 일부를 자체 설계하여 제작하였다. 용매인 DMF에 영향을 받지 않도록 재질은 스테인리스 스틸을 사용하였고, 80mg의 탄소나노튜브를 60mL 용매에 넣어 탄소나노튜브 용액을 만들고, 400mg의 벤조퀴논을 40mL 용매에 넣어 벤조퀴논 용액을 준비하였다. 나머지는 앞서 기술한 47mm 탄소나노튜브 매트 제조와 동일한 과정을 수행하였다.



(a)



(b)

Figure 7. The lager filtration apparatus (a)Device design(b)Actual shape

2.3 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 of 정성적 평가

2.3.1 육안/광학/전자현미경 분석

공유 결합 여부 확인을 위해, 탄소나노튜브 매트 제조시 벤조퀴논을 사용한 것과 사용하지 않은 것은 분리 후, 여과지의 표면을 육안 및 광학 현미경을 이용하여 관찰하였으며, 제조된 매트의 표면을 전자현미경을 통해 관찰, 분석하였다.

2.3.2 TGA 분석

Thermo gravimetric analysis(TGA, Mettler-Toledo 사, 모델명: TGA/DSC-1 star system)는 열로 인해 시료에 발생하는 화학적, 물리적 반응에 따라 변화하는 중량을 분석하는 장비이다. 이를 사용하여 상온에서 1,000℃까지 분당 10℃로 승온하였고, 챔버 내에는 N₂ 분위기를 유지하였다. 벤조퀴논을 사용한 것과 사용하지 않은 탄소나노튜브 매트의 중량비를 통해 공유 결합 여부를 확인하고자 하였다.

2.3.3 FT-IR 분석

Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR, Thermo Scientific 사, 모델명: Nicolet 6700)은 분자에 적외선파장을 연속적으로 변화시켜 조사하여 분자의 고유진동과 같은 주파수의 적외선이 흡수되어 분자 구조에 따른 스펙트럼을 얻는 장비이다. 시료에 따라 건식법과 습식법을 구분하여 사용하는데 건식법은 KBr(브롬화칼륨)에 시료를 넣어 고압에서 납작한 형태의 pellet으로 만들어 빛을 통과시켜주는 것이고, 습식법은 고체인 경우에는 녹는 용매에 녹여서 액체인 경우는 희석하여 빛을 통과시켜 주는 것이다. 건식법은 주로 시료가 흑색인 경우 빛 통과를 용이하게 하

기 위해 사용하며, 본 실험에서 사용한 시료인 탄소나노튜브 또한 흑색이어서 건식법을 적용하였다. 확인하고자 하는 공유 결합인 C=N 결합은 1679cm^{-1} 에서 나타난다.

2.3.4 XPS 분석

X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)은 시료의 표면에 X-선을 입사광으로 이용하여, 방출하는 광전자의 에너지를 측정하는 것이며, 이를 통해 시료표면의 조성 및 화학적인 결합상태를 알 수 있게 된다.

2.4 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 특성 평가

2.4.1 기계적 특성 평가

Figure 8의 Dynamic Mechanical Analyzer(DMA, TA instrument 사, 모델명: DMA Q800)를 통해 탄소나노튜브 매트의 응력-변형률 그래프를 얻었다. 시료는 길이 5mm, 폭 5mm, 두께 0.05mm 형태로 준비하였고, 분당 0.4N의 힘을 부가하여 변형을 측정하였다.



Figure 8. DMA equipment with a mounted sample

2.4.2 열전도도 측정

Laser Flash Analyzer(Netzscha, 모델명: LFA447/LFA457)를 이용, 레이저 섬광법으로 열확산도 및 열전도도를 측정하였다. 측정방법 [8-10]은 Figure 9처럼 시편 전면에 순간적 섬광으로 열을 투사시킨 후, 시료 후면의 온도이력을 적외선 카메라가 측정한다. 측정한 온도와 시간에 대한 곡선으로부터 시편 후면에서 최대온도에 이르기까지 걸리는 시간 t_{max} 와 이 온도의 1/2까지 걸리는 시간 $t_{1/2}$ 을 산출하게 된다. 그리고 알고 있는 시편의 두께(L) 값을 열확산방정식 (1)에 대입하여 열확산계수를 측정한다. 수평 방향으로의 열확산계수 측정은 Figure 10 (a)와 같은 장비를 이용하여 Figure 10 (b)와 같은 방식으로 이루어진다. 수직 방향 열확산계수 측정시 초기 레이저는 샘플의 전면적에 조사되지만 이와 다르게 수평 방향 열확산계수 측정시는 중심의 국소부위에만 조사된다. 중심 국소부위에 레이저가 조사되면 샘플은 가열되며 열은 수평방향으로 퍼져나간다. 이 때, 중심에서 약 7mm 떨어진 수평거리에서 확산된 열을 적외선 탐지기가 측정하여 값을 산출한다.

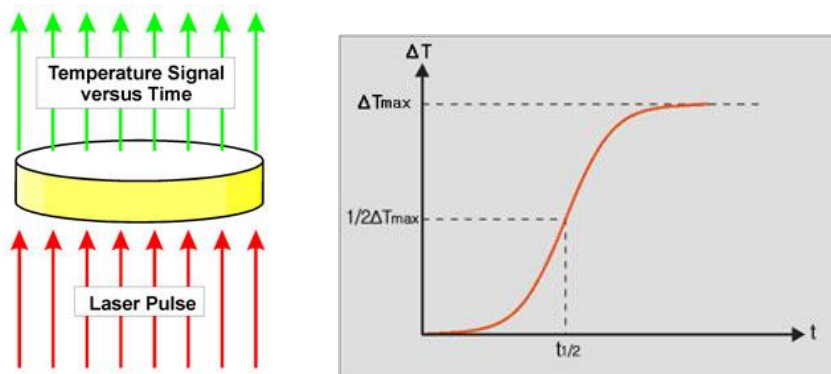
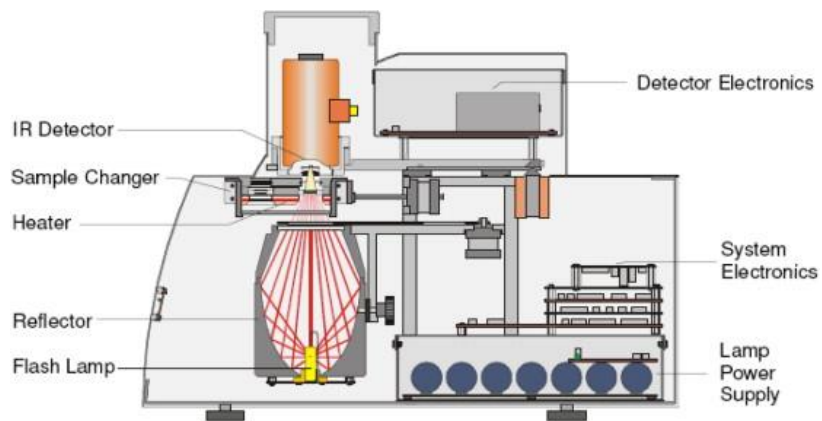
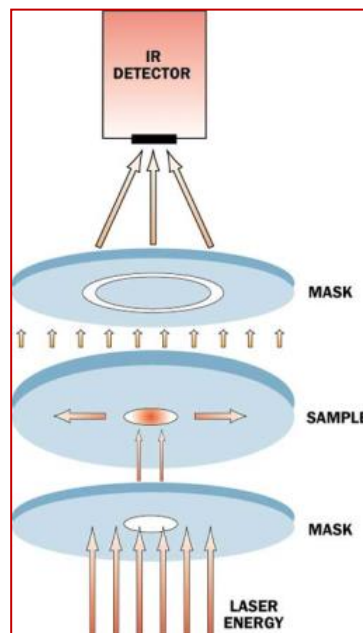


Figure 9. Measurement principle & the result graph

$$\alpha = 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad \text{식(1)}$$



(a)



(b)

Figure 10. Laser Flash Analyzer: (a)LFA447 (b)Measurement principle of in-plane direction

2.4.3 열분포 특성 평가

적외선 카메라를 이용해 열분포를 측정하는 장비 구성과 개략적인 측정 방법은 Figure 11과 같다. 먼저, 장비 구성은 열원을 공급하는 장치와 샘플의 열분포를 측정하는 적외선 카메라로 이루어진다. 열원 공급 장치는 초기에 열원의 온도가 80℃가 유지되도록 세팅하며, 샘플은 적외선 카메라가 측정하는 부위에 열 탐지를 용이하게 하기 위해 전면에 블랙 시트를 부착한다. 이후에 샘플은 열원과 접촉이 잘 되도록 접착제를 이용해 부착하며, 3분 동안 온도 변화를 적외선 카메라와 열원 공급 장치를 통해 측정, 분석하였다.

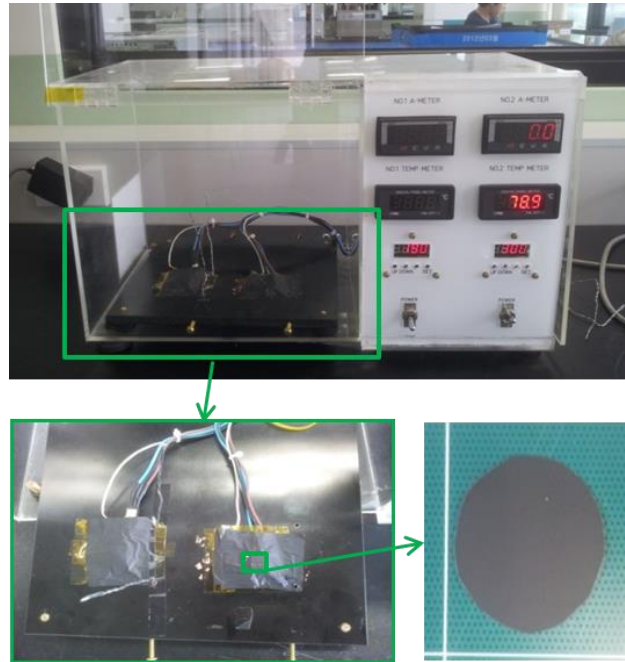


Figure 11. Apparatus of heat source & sample location

그리고 접촉 열저항[11]에 의해 단일한 탄소나노튜브 조차 열을 전달하지 못하는 현상이 보고되고 있기에, 이를 최소화하기 위해 열분포 필름을 샘플 위에 부착하여 열의 분포도를 관찰하고자 하였다. 사용한 열분포 필름의 온도에 따른 색상의 변화양상은 Figure 12와 같다. 열분포 필름은 상온에서는 흰색을 띠며, 고온

의 핫플레이트에 부착 실험시 170℃에서는 푸른색, 200℃에서는 연한 보라색을 띠었다.

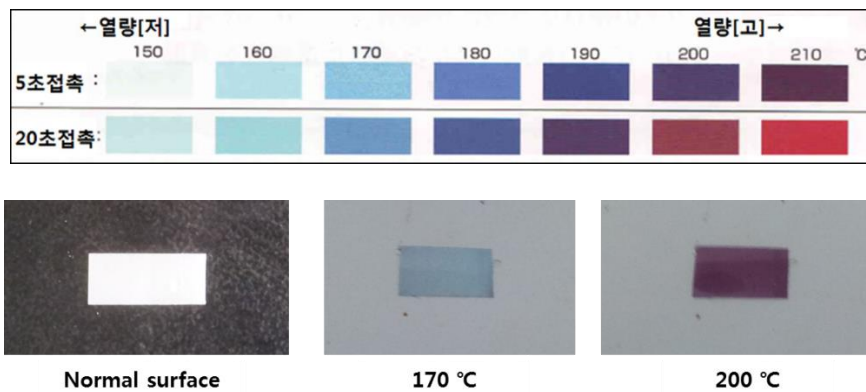


Figure 12. Color changes of the heat distribution film according to temperature

장치는 Figure 13처럼 열원인 핫 플레이트, 써멀 그리스, 샘플, 열분포 측정 필름으로 구성된다. 열원과 샘플 간, 샘플과 열분포 측정 필름 간의 열 접촉 저항을 줄이기 위해 사이에 써멀 그리스 (DOW 330)를 사용하였다. 그리고 열분포 변화를 확인 및 비교하기 위해 인조 그래파이트 필름(1,500W/mK), 구리(392W/mK), 공유결합된 탄소나노튜브 매트 200℃ 온도에서 5분 간 접촉 후 열분포 변화를 관찰하였다.

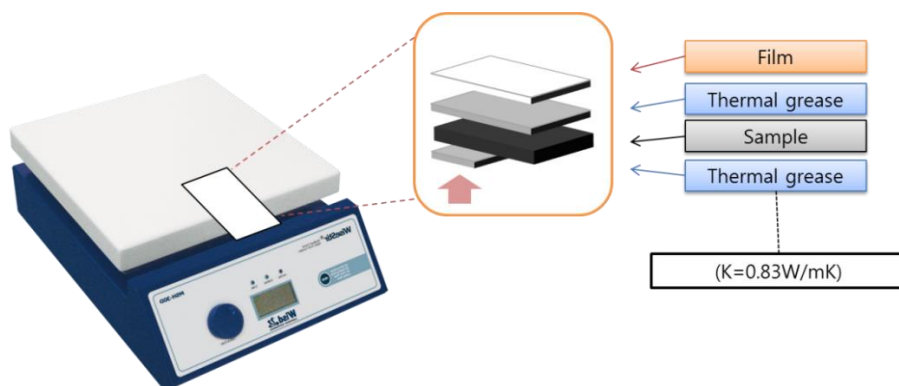


Figure 13. Measurement configuration using the heat distribution film

2.4.4 열전달 해석

장비를 이용한 열전도도 측정 결과와 가시적 검증 실험 결과의 상이성에 대한 확인 및 검증을 위해 그래파이트 필름과 공유결합 탄소나노튜브 매트 물성을 이용하여 시뮬레이션 해석을 수행하였다.

레이저 플래쉬 방법은 비정상 상태에서 재료의 열확산 정도를 측정한다. 검증을 위한 시뮬레이션 해석에서 지배 방정식인 아래 식(2)의 열 방정식을 이용하였다. 열 방정식에 밀도, 비열, 열전도도를 표3에 나온 값으로 입력하였으며 Q의 입력란에는 온도 ($T=80^{\circ}\text{C}$)를 입력하여 그에 따라 순차적으로 온도변화 및 분포를 해석하게 하였다.

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad \text{식(2)}$$

또한, 실험 상황이 단열된 상태가 아니었기 때문에 대류와 복사로 인한 열손실도 아래의 식(3)을 통해 고려하였다.

$$q_{diss} = \underbrace{-h(T - T_{ref})}_{\text{대류의 영향}} - \underbrace{\varepsilon \sigma (T^4 - T_{ref}^4)}_{\text{복사의 영향}} \quad \text{식(3)}$$

- h: heat transfer coefficient
(10~100 W/(m²·K) in air)
- ε: material's emissivity
- σ: Stefan-Boltzmann constant
(5.67·10⁻⁸ W/(m²·K⁴))

사용한 소프트웨어는 COMSOL이며, 방정식에 들어가는 항목들은 실제 측정된 값을 적용하였으며, 그 구성과 자세한 항목은 Figure 14, Table 3와 같다.

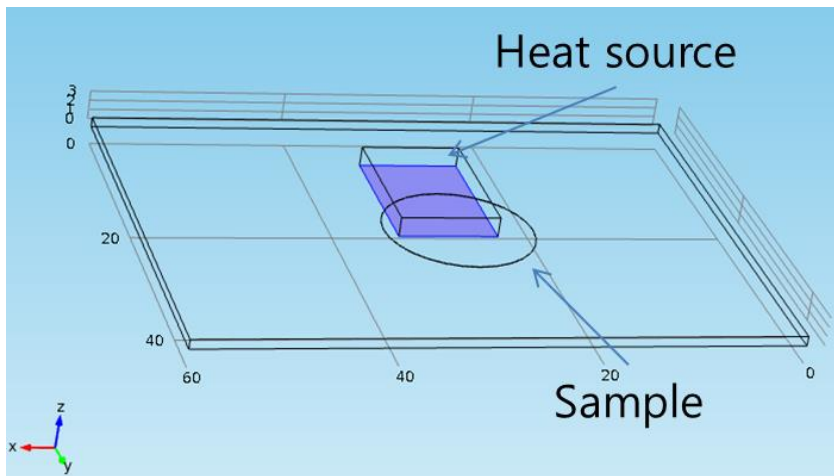


Figure 14. Geometry of the heat source & sample

Table 3. The values of the samples according to classifications

Classification	Graphite film	Crosslinked mat
Thermal conductivity(k)	1,500	304
Specific heat(Cp)	0.833	0.784
Thickness(μm)	40	47
Density(g/cm ³)	2	0.417
Diameter(mm)	15	15

3. 결과 및 고찰

3.1 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 제조

3.1.1 직경 47mm/90mm 탄소나노튜브 매트 형성

진공 여과 공정을 통해 제조된 직경 47mm 탄소나노튜브 매트를 Figure 15에 나타내었다. Figure 15(a)는 여과지에서 분리 전의 탄소나노튜브 매트이고, Figure 15(b)는 건조 후 여과지에서 분리한 탄소나노튜브 매트이다. Figure 15(c)는 탄소나노튜브 매트를 전자현미경을 이용하여 관찰한 것으로 내부의 탄소나노튜브는 일정한 방향없이 매트를 구성함을 확인 할 수 있다.

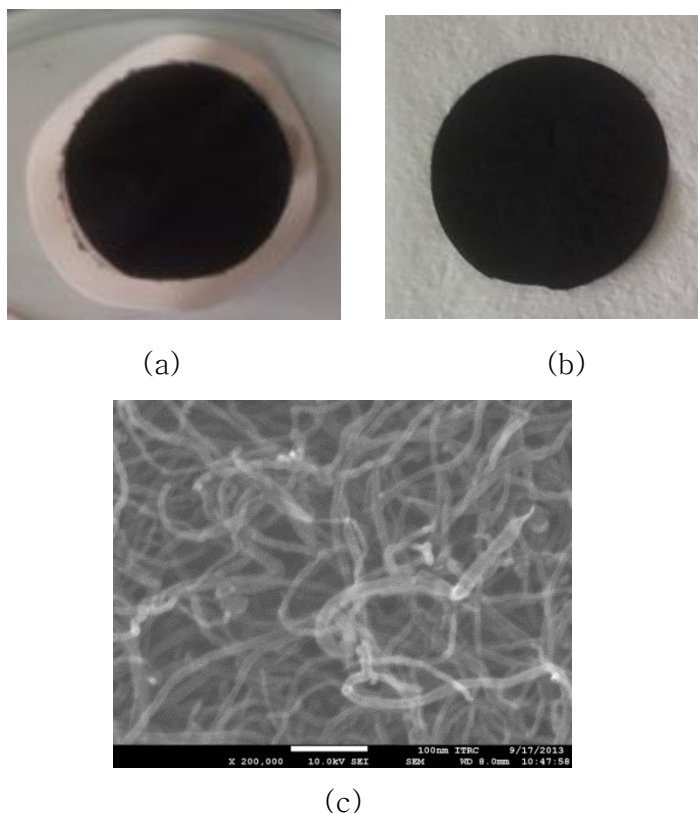


Figure 15. Covalently crosslinked mats: (a)Before detaching from the filter paper (b)After detaching from the filter paper (c)SEM image of the mat

Figure 16은 직경 90mm와 47mm의 탄소나노튜브 매트를 비교한 것이다. 직경 90mm 탄소나노튜브 매트는 기구를 직접 설계, 제작하여 확대 제조하였음에도 직경 47mm 탄소나노튜브 매트와 비교시에도 형태 손상없이 제조되었음을 확인 할 수 있다.

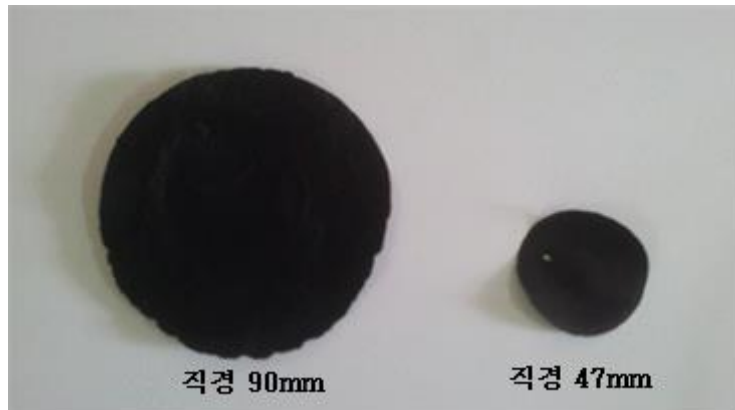
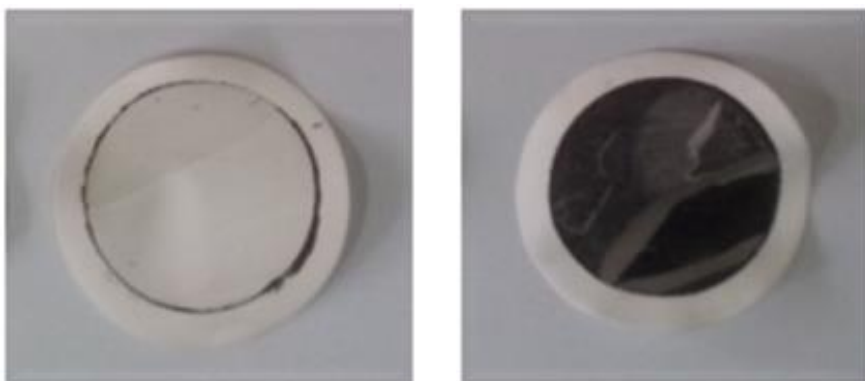


Figure 16. Covalently crosslinked mat according to size

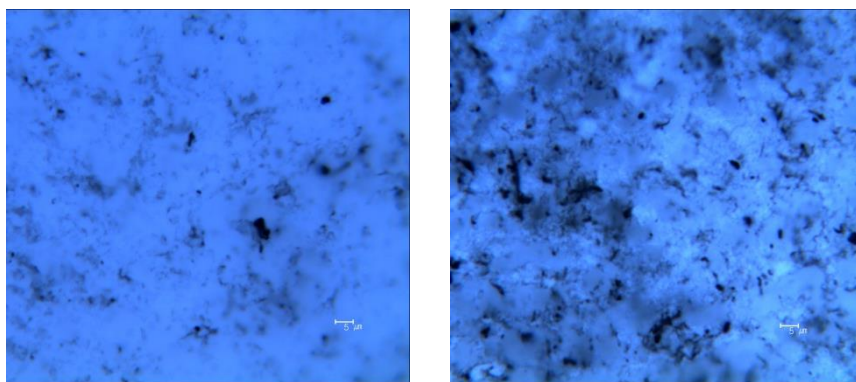
3.1.2 탄소나노튜브 매트의 표면 분석

제조된 탄소나노튜브 매트의 공유결합 여부를 확인하기 위해 육안에 의한 매트의 표면을 관찰하였다. 육안에 의한 관찰은 육안, 광학현미경, 전자현미경을 통해 실시하였다. Figure 17(a)는 벤조퀵논을 사용한 것과 사용하지 않은 매트를 여과지에서 분리 후, 여과지의 표면을 관찰한 것이다. 벤조퀵논을 사용한 매트는 좌측의 그림처럼 여과지가 매끈하게 분리되었으나, 사용하지 않은 매트는 우측의 그림처럼 매끈하게 분리되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

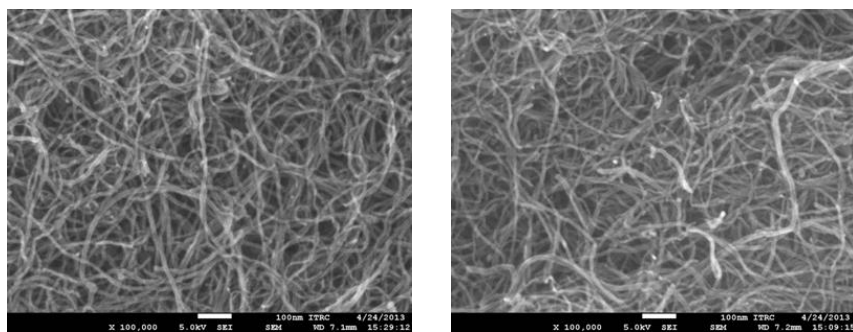
Figure 17(b)는 매트가 분리된 여과지 표면을 광학현미경으로 관찰한 것이며, 매트가 매끈하게 분리된 여과지의 표면은 매끈하게 분리되지 않은 여과지의 표면보다 더 적은 잔량의 탄소나노튜브가 있음을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Figure 17. Covalently crosslinked/pristine mats: (a) Filterpaper surface (b) Optic images of filterpaper surface (c) SEM images of mats

Figure 17(c)는 전자현미경을 통해 벤조퀴논을 사용한 것과 사용하지 않은 매트 표면의 관찰한 것이다. 전자현미경을 통해서 두 매트간의 차이점을 확인할 수 없었다.

육안 및 광학현미경 관찰시 벤조퀴논을 사용한 것이 사용하지 않은 것보다 더 매끈하게 분리되고 잔량의 탄소나노튜브가 적은 이유는 탄소나노튜브간의 공유결합이 이루어져 튜브간 결합력이 증가하였기 때문으로 판단되며, 공유결합이 원자간의 결합이기 때문에 전자현미경 관찰을 통해서도 확인할 수가 없었다.

3.1.3 탄소나노튜브 매트의 정성적 분석

제조된 탄소나노튜브 매트의 공유결합 여부를 확인하기 위해 장비를 이용한 정성적 분석을 수행하였다. Figure 18은 TGA 분석 결과이며 질소 분위기 상에서 분당 10℃ 승온 조건으로 1,000℃까지 열분해하여 얻은 그래프이다. 벤조퀴논을 사용한 것과 사용하지 않은 두 매트 모두 200℃까지는 동일한 그래프 형상을 보이나, 200℃ 이후부터 1,000℃까지 구간에서는 다른 양상을 보인다. 벤조퀴논을 사용한 매트의 열분해 그래프가 더욱 가파르게 감소하며 열분해 후의 무게는 열분해 전의 73%이며, 벤조퀴논을 사용하지 않은 매트는 열분해 전의 78% 무게를 보였다.

이는 최근 발표된 연구 내용[12]의 결과와 유사한 경향을 보이며, 이 무게비의 차이는 공유 결합된 부분이 열분해되었기 때문으로 판단된다.

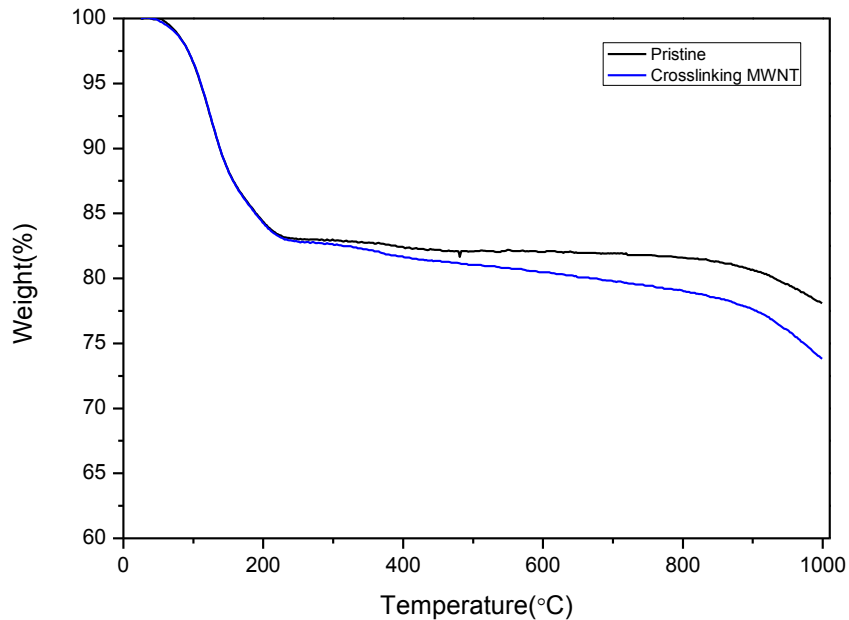
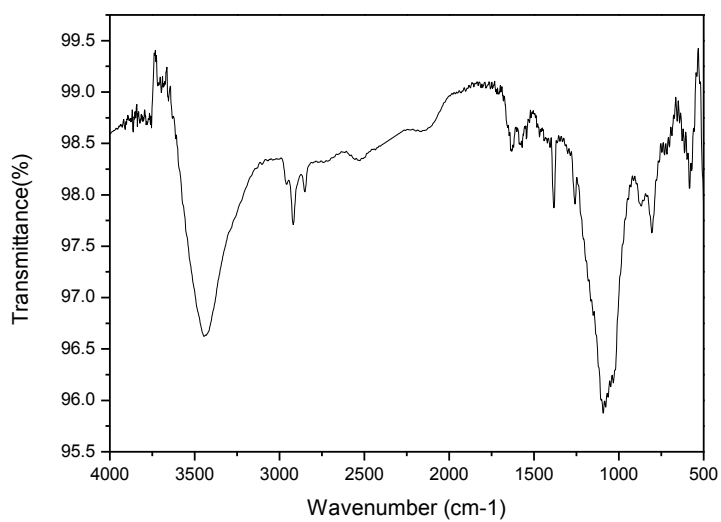
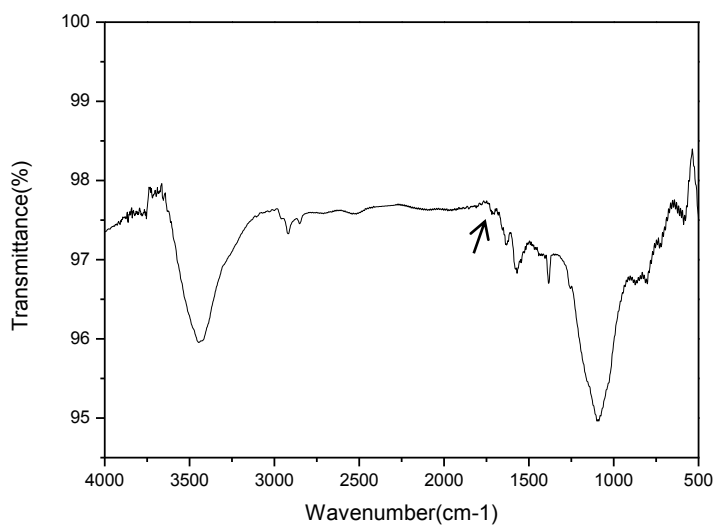


Figure 18. TGA graph

Figure 19는 벤조퀴논을 처리하지 않은 탄소나노튜브 매트와 처리한 탄소나노튜브 매트의 FT-IR 그래프이다. 공유 결합 (C=N) 관능기는 1679cm^{-1} 에서 나타나게 되는데 [13], 벤조퀴논을 처리한 매트에서는 뚜렷하지는 않지만 Figure 19(b)에서 그 대역에서의 약한 peak의 형태를 확인 할 수 있다. 이렇게 peak의 약한 이유는 탄소나노튜브에 도입된 아민(NH_2)기가 전체의 0.5% 밖에 되지 않는 소량이기 때문으로 판단된다.



(a)



(b)

Figure 19. FT-IR graph: (a) Pristine mat (b) Covalently crosslinked mat

작용기 확인을 위한 XPS 분석을 추가로 실시하였으며, 결과 값은 Table 4에 나타내었다. C=N 결합 여부를 확인하는 것이기 때문에 탄소나노튜브의 질소 원자를 중심으로 관찰하였으며, 참고로 질소 원자의 결합에너지 대역은 Table 5[14]에 나타내었다. Figure 20. Bonding energy distribution graph: (a)Pristine mat (b)Covalently crosslinked mat(a)는 벤조퀴논을 사용하지 않은 탄소나노튜브 매트, Figure 20. Bonding energy distribution graph: (a)Pristine mat (b)Covalently crosslinked mat(b)는 벤조퀴논을 사용한 탄소나노튜브 매트의 결합에너지 분포를 그래프로 나타내고 있다. 결과적으로 C=N의 결합에너지가 398.5eV 정도이며 가교제를 사용한 탄소나노튜브 매트의 결합에너지 대역이 398.89eV에서 398.68eV에 이동되어 측정된 것으로 보아 공유결합된 것으로 추측된다.

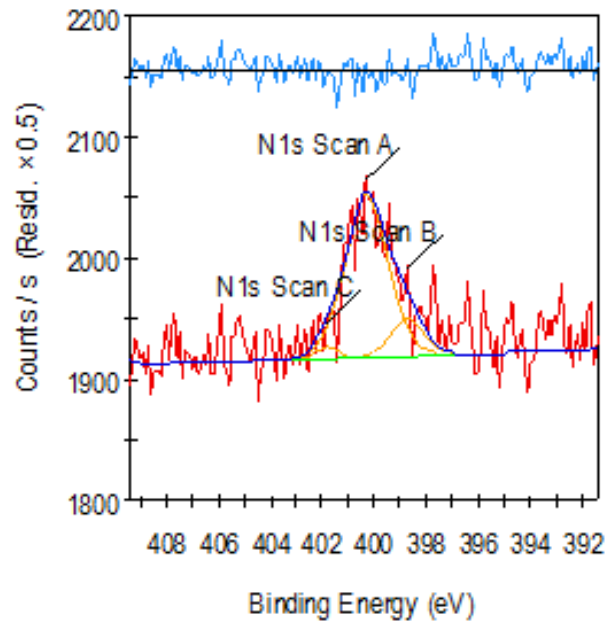
Table 4. Bonding energy of N atom in mats

Crosslinked MWCNT Mat (eV)	Pristine MWCNT Mat (eV)
398.89	398.68
400.26	400.29
401.77	401.85

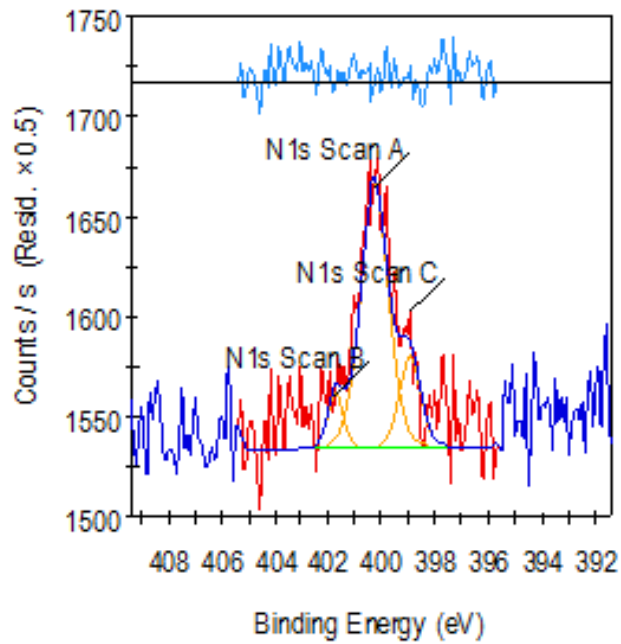
Table 5. Bonding energy of N atom

Bonding Energy (eV)	Type of N atom
398.5	-N=C-
399.5	-NH-C
400.7	-N ⁺ H-

402.5	$=\text{N}^+\text{H}-$
-------	------------------------



(a)



(b)

Figure 20. Bonding energy distribution graph: (a)Pristine mat

3.2 공유 결합된 탄소나노튜브 매트와 기계적 특성

3.2.1 벤조퀴논의 양에 따른 기계적 특성

직경 47mm의 가교제를 처리하지 탄소나노튜브 매트와 가교제의 비율을 달리하여 처리한 탄소나노튜브 매트의 응력-변형률 그래프는 Figure 21와 같다. 탄소나노튜브/가교제의 중량비(1:1~1:10)가 증가할수록 확실히 응력이 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 이 때, 변형률은 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 벤조퀴논 중량비의 증가에 따라 탄소나노튜브 간 공유 결합이 더 잘 일어났기 때문으로 판단되며, 공유 결합에 의해 기계적 특성이 향상된 다른 연구 [12]의 결과와도 일치한다.

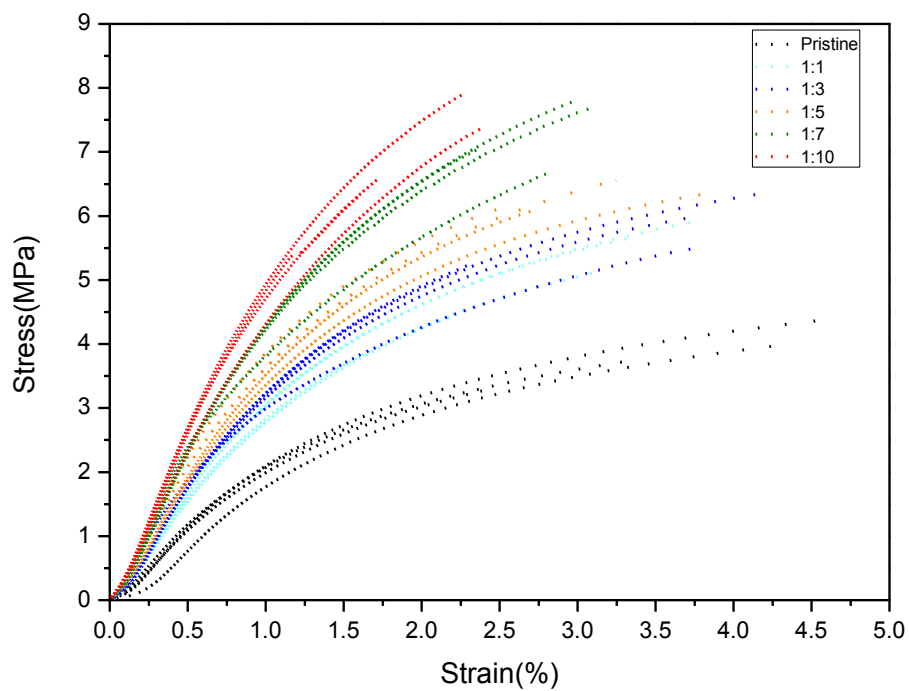


Figure 21. Stress–strain curve according to the crosslinking agent ratio

3.2.2 탄소나노튜브 매트 크기에 따른 기계적 특성

동일한 탄소나노튜브/ 가교제의 중량비(1:5)에서의 탄소나노튜브의 크기(47mm/90mm)에 따른 응력-변형률을 비교해 보았다. 결과 그래프는 Figure 22와 같다. 그래프를 통해 직경 90mm 탄소나노튜브 매트가 직경 47mm 탄소나노튜브 매트보다 응력과 변형률이 약간 감소하는 경향을 알 수 있다. 이는 진공 여과 방법시 면적이 증가함에 따라 단위 면적당 여과 압력이 줄어들었기 때문으로 판단된다.

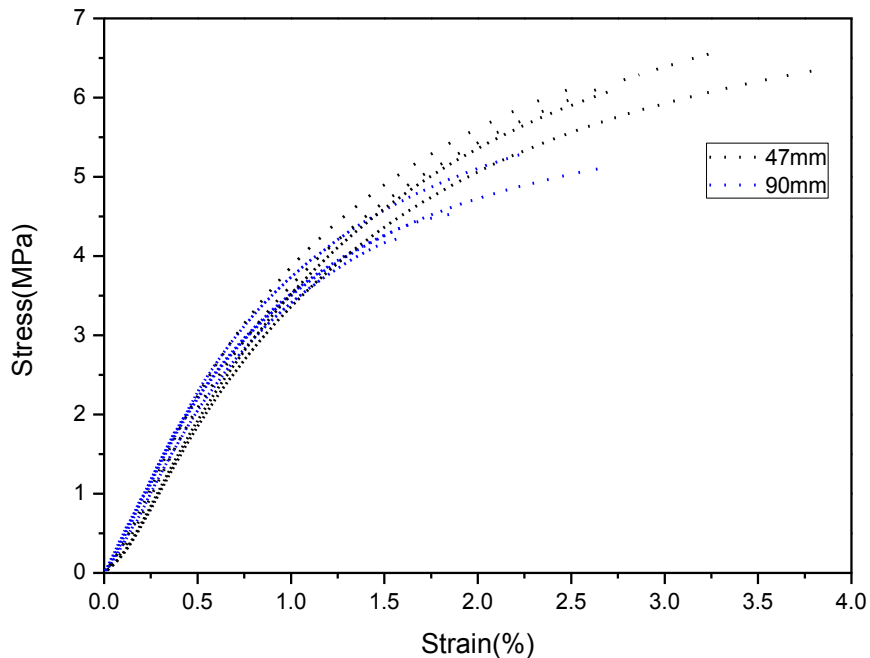


Figure 22. Stress-strain curve according to the mat size

3.3 공유 결합된 탄소나노튜브 매트 of 열적 특성

3.3.1 레이저 섬광법을 이용한 열적 특성 평가

Figure 23. In-plane thermal diffusivity signal of the covalently crosslinked mat은 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 수평 방향의 열확산 측정 신호값을 나타낸다. X축은 시간, Y축은 적외선 감지기가 탐지한 열을 전압으로 환산하여 나타낸 것이다. 시간축의 값은 ms로 굉장히 짧은 시간내에 적외선 감지기에 열이 탐지됨을 알 수 있다. 초기에 peak이 튀는 이유는 입사된 레이저 빔의 일부가 탄소나노튜브에 흡수되지 못하고 바로 투과하였기 때문[15]이며, 그러나 뒤이어 그려지는 peak의 개형이 초기에 튀는 peak에 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

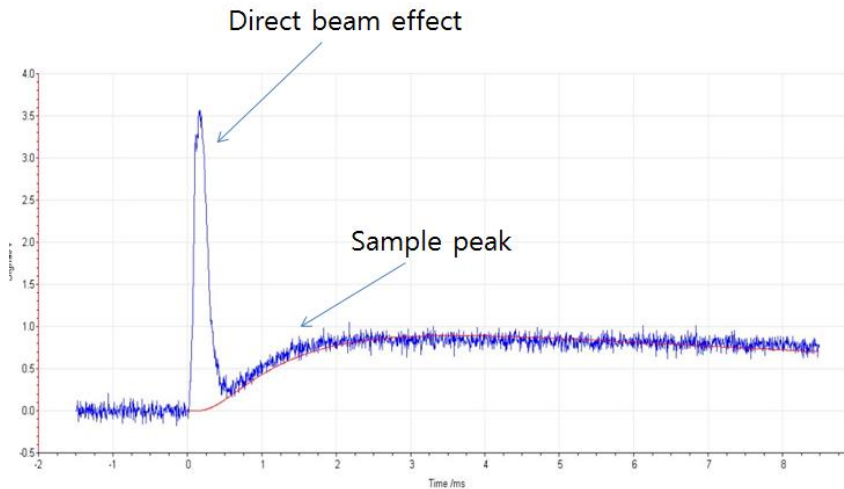


Figure 23. In-plane thermal diffusivity signal of the covalently crosslinked mat

신뢰성을 확보하기 위해 유사한 두께로 공유결합된 탄소나노튜브 매트 샘플을 몇 가지로 만들어 카이스트와 아주대에 분석의뢰 하였으며 Table 6.의 결과값을 얻었다. 두께 70 μm 이내에서 대략 1,000mm/s² 내외의 높은 열확산계수를 얻었으며, 열전도도는 구리(394 W/mK)보다 조금 낮은 수치를 보였다. 이는 열전도도는 식 (4)와 같이 열확산계수, 밀도, 비열과 관계된 값으로 탄소나노튜브 매트는 내부 기공이 많아 밀도가 낮기 때문이다. 결과값의 구체적 사항은 Figure 24. Details of the measurement results와 같다.

$$k = \alpha \times \rho \times Cp \quad \text{식 (4)}$$

k : thermal conductivity

α : thermal diffusivity

ρ : density

Cp : specific heat

Table 6. The thermal properties of mats according to the thickness

Sample	Thickness (μm)	Thermal diffusivity (mm/s ²)	Thermal conductivity (W/mK)	Analyzing agency
47mm	47	929	304	KAIST
	35	1183		
	45	1007		
	51	985		
	53	1028		
	49	1176		
90mm	42	1761		AJOU
47mm	71	950		

General information						
Database :	130528.mdb	Sensor :	InSb			
Instrument :	LFA 447	Operator :	KIM S.K.			
Identity :	kaist_130528_3_150p3502 13.05.3	Remark(mment) :	KAIST			
Date :	5/30/2013	Cp table :	KSK_Cp_130528			
Material :	130528	Expansion table :	dL_const			
Ref. density (25.0 度) (g/cm^3) :	0.417	Diffusivity table :	undefined			
Sample :	130528	Furnace :	NanoFlash 300			
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc			
Thickness (RT) /mm :	0.0470	Laser :	Xenon NanoFlash			
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K			
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K			
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/I/O-0-0			
Results						
Shot number	Temperature 度	Model	Diffusivity mm^2/s	Conductivity W/(m^2K)	Cp J/gK	Pulse type
1	25.2	In-plane, i., heatl.	877.932	287.021	0.784	2 (medium)
2	25.1	In-plane, i., heatl.	993.768	324.891	0.784	2 (medium)
3	25.1	In-plane, i., heatl.	915.609	299.338	0.784	2 (medium)
Mean:	25.1		929.103	303.750	0.784	
Std. Dev.:	0.1		59.085	19.317	0.000	

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis				
General information				
Database :	130620.mdb	Sensor :	InSb	
Instrument :	LFA 447	Operator :	KIM S.K.	
Identity :	kaist_1_3_171q1602 13.06.20	Remark(mment) :	KAIST	
Date :	2013-06-20	Cp table :	1 #01	
Material :	1	Expansion table :	dL_const	
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm^3) :	1.000	Diffusivity table :	undefined	
Sample :	1	Furnace :	NanoFlash 300	
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc	
Thickness (RT) /mm :	0.0350	Laser :	Xenon NanoFlash	
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K	
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K	
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/I/O-0-0	
Results				
Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm^2/s	Pulse type
1	25.0	In-plane, i., heatl.	1175.605	2 (medium)
2	25.0	In-plane, i., heatl.	1178.103	2 (medium)
3	25.0	In-plane, i., heatl.	1195.659	2 (medium)
Mean:	25.0		1183.122	
Std. Dev.:	0.0		10.929	

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :	130620.mdb	Sensor :	InSb
Instrument :	LFA 447	Operator :	KIM S.K.
Identity :	kaist_2_4_171r5203 13.06.21	Remark(mment) :	KAIST
Date :	2013-06-20	Cp table :	2 #01
Material :	2	Expansion table :	dL_const
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm ³) :	1.000	Diffusivity table :	undefined
Sample :	2	Furnace :	NanoFlash 300
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc
Thickness (RT) /mm :	0.0450	Laser :	Xenon NanoFlash
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/l/0-0-0

Results

Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm ² /s	Pulse type
1	24.9	In-plane, i., heatl.	1012.277	2 (medium)
2	25.0	In-plane, i., heatl.	993.381	2 (medium)
3	25.0	In-plane, i., heatl.	1016.688	2 (medium)
Mean:	25.0		1007.449	
Std. Dev.:	0.1		12.381	

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :	130620.mdb	Sensor :	InSb
Instrument :	LFA 447	Operator :	KIM S.K.
Identity :	kaist_1_3_175m3602 13.06.2	Remark(mment) :	KAIST
Date :	2013-06-24	Cp table :	1 #01
Material :	1	Expansion table :	dL_const
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm ³) :	1.000	Diffusivity table :	undefined
Sample :	1	Furnace :	NanoFlash 300
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc
Thickness (RT) /mm :	0.0510	Laser :	Xenon NanoFlash
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/l/0-0-0

Results

Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm ² /s	Pulse type
1	24.9	In-plane, i., heatl.	966.245	2 (medium)
2	25.0	In-plane, i., heatl.	994.380	2 (medium)
3	25.0	In-plane, i., heatl.	996.415	2 (medium)
Mean:	25.0		985.680	
Std. Dev.:	0.1		16.862	

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :	130620.mdb	Sensor :	InSb
Instrument :	LFA 447	Operator :	KIM S.K.
Identity :	kaist_2_4_175r5403 13.06.2	Remark(mment) :	KAIST
Date :	2013-06-24	Cp table :	2 #01
Material :	2	Expansion table :	dL_const
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm^3) :	1.000	Diffusivity table :	undefined
Sample :	2	Furnace :	NanoFlash 300
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc
Thickness (RT) /mm :	0.0530	Laser :	Xenon NanoFlash
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/0-0-0

Results

Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm^2/s	Pulse type
1	25.0	In-plane, i., heatl.	1038.115	2 (medium)
2	25.0	In-plane, i., heatl.	1007.831	2 (medium)
3	25.0	In-plane, i., heatl.	1038.310	2 (medium)
Mean:	25.0		1028.085	
Std. Dev.:	0.0		17.541	

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :	130620.mdb	Sensor :	InSb
Instrument :	LFA 447	Operator :	KIM S.K.
Identity :	kaist_5_3_175q3902 13.06.2	Remark(mment) :	KAIST
Date :	2013-06-24	Cp table :	5 #01
Material :	5	Expansion table :	dL_const
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm^3) :	1.000	Diffusivity table :	undefined
Sample :	5	Furnace :	NanoFlash 300
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc
Thickness (RT) /mm :	0.0490	Laser :	Xenon NanoFlash
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/0-0-0

Results

Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm^2/s	Pulse type
1	24.8	In-plane, i., heatl.	1174.374	2 (medium)
2	24.9	In-plane, i., heatl.	1169.975	2 (medium)
3	25.0	In-plane, i., heatl.	1184.436	2 (medium)
Mean:	24.9		1176.262	
Std. Dev.:	0.1		7.413	

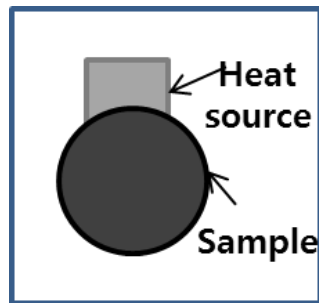
Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis				
General information				
Database :	130829.mdb	Sensor :	InSb	
Instrument :	LFA 447	Operator :	Kim S.K.	
Identity :	kaist_l_3_241p5602 13.08.2	Remark(mment) :	KAIST TPL	
Date :	2013-08-29	Cp table :	L #01	
Material :	L	Expansion table :	dL_const	
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm^3) :	1.000	Diffusivity table :	undefined	
Sample :	L	Furnace :	NanoFlash 300	
Type :	In-plane	Sample holder :	NanoFlash 25.4rc	
Thickness (RT) /mm :	0.0420	Laser :	Xenon NanoFlash	
D0 /mm :	5.100	Furnace TC :	K	
D1 /mm :	9.520	Sample TC :	K	
D2 /mm :	12.040	Calculation code :	lp,i,h/0-0-0	
Results				
Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm^2/s	Pulse type
1	25.1	In-plane, i., heatl.	1770.708	2 (medium)
2	25.1	In-plane, i., heatl.	1750.123	2 (medium)
3	25.1	In-plane, i., heatl.	1764.671	2 (medium)
Mean:	25.1		1761.834	
Std. Dev.:	0.0		10.582	

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis				
General information				
Database :	snu-131030.mdb	Operator :	LEH	
Instrument :	LFA 457	Customer :	SNU	
Identity :	20131030-3	Remark(mment) :	---	
Date :	2013-10-30	Cp table :	Cp_const	
Material :	CNT	Expansion table :	dL_const	
Ref. density (25.0 °C) /(g/cm^3):	0.500	Diffusivity table :	undefined	
Sample :	SNT	Temp. recalib. file :	undefined	
Type :	In-plane	Purge gas :	used	
Coating :	C	Furnace :	LFA 457 Medium Rg	
Thickness (RT) /mm :	0.0710	Sample holder :	unknown	
D0 /mm :	4.990	Laser :	LFA 457 Laser	
D1 /mm :	9.470	Centering cone :	IN-PLANE	
D2 /mm :	11.990	Center cone ratio :	0.70	
Sensor :	InSb	Furnace TC :	S	
Beam enlargement : /mm	25.4	Sample TC :	S	
Laser filter : %	100.0	Sample Xp / Tn :	3.00 / 0.52	
Atmosphere :	Ar	Furnace Xp / Tn :	3.20 / 0.52	
Gas flow : /(ml/min)	100.00	Calculation code :	lp,III/0-0-0	
Laboratory :	Ajou C MCM			
Results				
Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm^2/s	Laser voltage V
1	24.9	In-plane, i.	949.422	2978.0
2	24.8	In-plane, i.	945.543	2978.0
3	24.8	In-plane, i.	942.523	2978.0
4	24.9	In-plane, i.	951.346	2978.0
5	25.0	In-plane, i.	961.800	2978.0
Mean:	24.9		950.127	
Std. Dev.:	0.1		7.367	

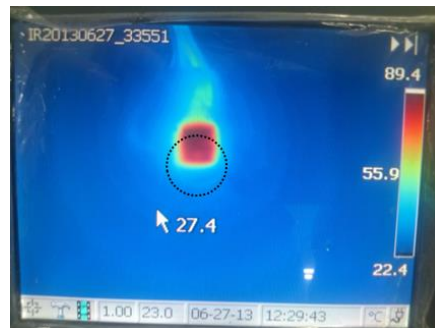
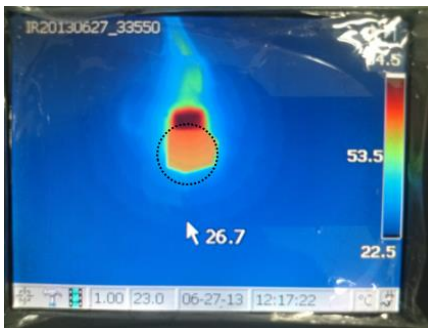
Figure 24. Details of the measurement results

3.3.2 가시적 검증 실험을 이용한 열적 특성 평가

Figure 25는 적외선 카메라로 측정한 열분포 결과를 나타내었다. Figure 25(a)는 열원과 샘플의 위치를 나타내며, Figure 25(b)의 좌측은 인조 그래파이트 필름, 우측은 탄소나노튜브 매트 of 열분포 현상이다. 인조 그래파이트 필름에서는 열이 퍼져 나가는 현상이 뚜렷이 관찰되나, 탄소나노섬유 매트에서는 관찰되지 않았다. 또한, Table 7의 결과처럼 인조 그래파이트 필름은 3분 동안 5°C 의 온도의 변화가 있었지만 공유결합 탄소나노튜브 매트는 0.5°C 밖에 온도가 변하지 않았다.



(a)



(b)

Figure 25. Results of heat distribution: (a) Location of heat source & sample (b) Infrared heat distribution images

Table 7. Temperature decrement of graphite film & mat

Sample	Temperature(℃)		
	Before	After	Decrement
Graphite film	80	75	5
Crosslinked mat	80	79.5	0.5

열접촉 저항을 줄이기 위해, 썬멀 그리스를 사용하고 열분포 필름을 이용하여 측정한 결과는 Figure 26 과 같다. 200℃ 온도에서 5 분간 접촉 후, 인조 그래파이트 필름과 구리에서는 열전달 현상이 관찰되면서 열분포 필름이 푸른색(170℃) 또는 보라색(200℃)으로 변화되었다. 그러나 공유결합된 탄소나노튜브 매트에서는 열전달 현상이 관찰되지 않았으며 열분포 필름의 색상 또한 변화가 없었다.

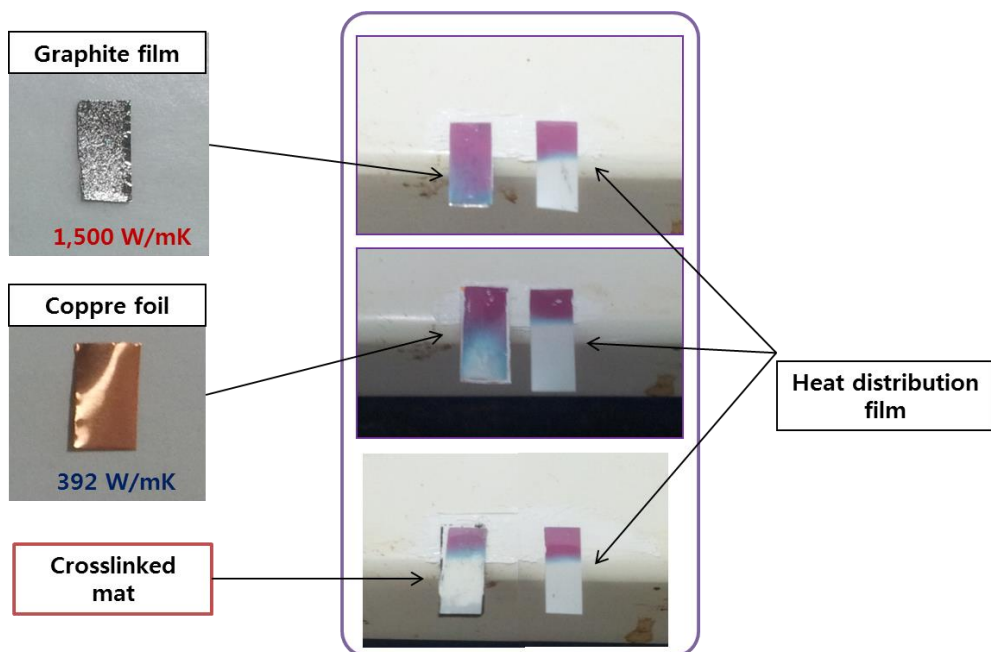


Figure 26. Results of heat distribution with heat distribution film

3.3.3 시뮬레이션 해석을 통한 열적 특성 평가

Figure 27.은 그 결과를 나타낸다. 대류의 영향이 적을 때($h=10$)는 열손실이 적어 두 sample 모두 열전도가 잘되는 결과가 나왔다. 앞선 적외선 카메라 측정 실험과 같은 결과가 나오기 위해서는 열전달 계수가 굉장히 커져야($h=300$) 되는 상황으로 이는 상온에서는 일어날 수 없는, 물과 같은 열전도를 방해하는 환경이 있을 때의 상황이다.

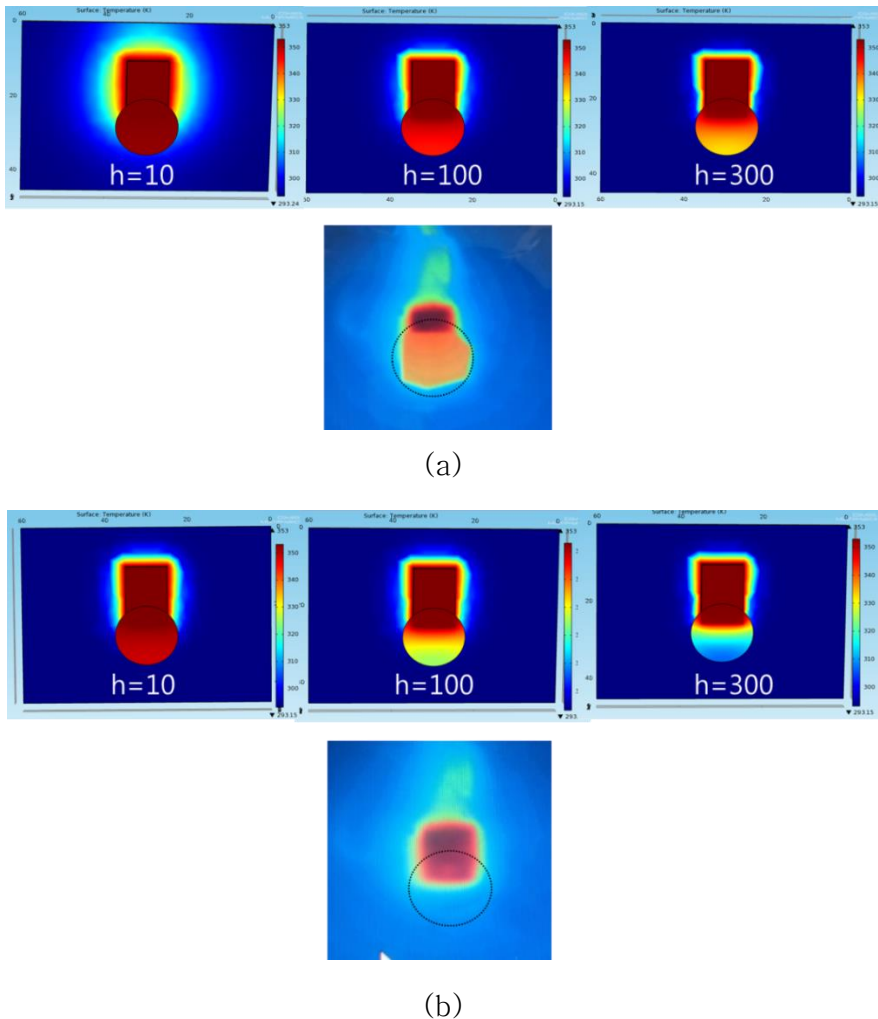


Figure 27. Results of FEA: (a) Graphite film (b) Crosslinked mat

3.3.4 비공유 결합 탄소나노튜브 매트와의 비교

비공유 결합 탄소나노튜브 매트에서는 어떠한 열적 특성을 보이는지 확인을 위해 열확산도를 측정해보았다. 레이저 섬광법으로 측정한 결과, 두께 40 μ m내의 탄소나노튜브 매트는 1,500mm/s² 정도의 높은 수평 열확산도를 나타내었다. 실제 측정값은 Figure 28과 같다. 이는 공유 결합 탄소나노튜브 매트의 열확산도인 1,000mm/s² 보다 더 높은 값이며, 이를 통해 공유 결합과 열확산도의 상관관계는 없는 것으로 판단된다.

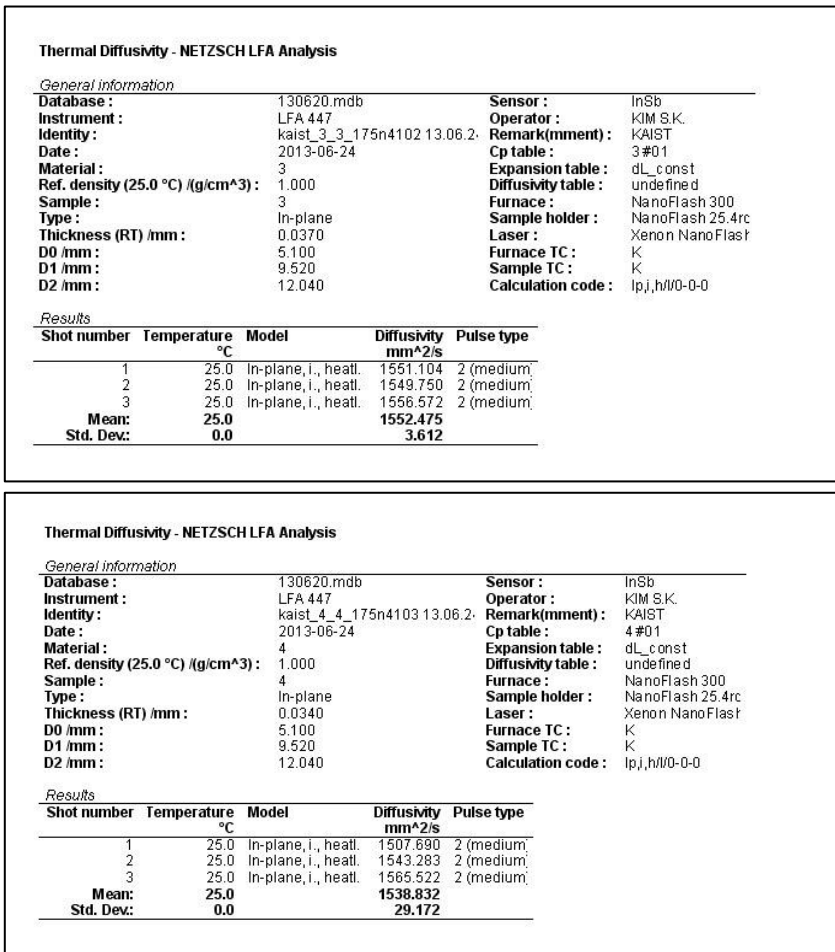


Figure 28. In-plane thermal diffusivity results of the pristine mats

3.3.5 두께에 따른 열적 특성 비교

두께에 따라서는 어떠한 경향이 있는지 확인하기 위해 100 μm 이상의 두께를 지닌 공유 결합 탄소나노튜브 매트를 제조하여 레이저 섬광법을 통해 수평 방향의 열확산도를 측정해보았다. 실제 측정값은 Figure 29와 같으며 두께 100 μm 정도에서는 약 11 mm/s², 두께 200 μm 정도에서는 약 6.7mm/s² 로 급격히 떨어짐을 확인할 수 있었다.

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :

Instrument :

Identity :

Date :

Material :

Ref. density (25.0 度) (g/cm^3) :

Sample :

Type :

Thickness (RT) /mm :

D0 /mm :

D1 /mm :

D2 /mm :

Sensor :

Operator :

Remark(mment) :

Cp table :

Expansion table :

Diffusivity table :

Furnace :

Sample holder :

Laser :

Furnace TC :

Sample TC :

Calculation code :

Results

Shot number

Temperature 度

Model

Diffusivity mm^2/s

Conductivity W/(m^°K)

Cp J/gK

Pulse type

1

25.1

In-plane, i., heatl.

11.223

3.825

0.778

2 (medium)

2

25.1

In-plane, i., heatl.

11.249

3.833

0.778

2 (medium)

3

25.1

In-plane, i., heatl.

11.346

3.866

0.778

2 (medium)

Mean:

25.1

11.273

3.841

0.778

Std. Dev.:

0.0

0.065

0.022

0.000

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :

Instrument :

Identity :

Date :

Material :

Ref. density (25.0 度) (g/cm^3) :

Sample :

Type :

Thickness (RT) /mm :

D0 /mm :

D1 /mm :

D2 /mm :

Sensor :

Operator :

Remark(mment) :

Cp table :

Expansion table :

Diffusivity table :

Furnace :

Sample holder :

Laser :

Furnace TC :

Sample TC :

Calculation code :

Results

Shot number

Temperature 度

Model

Diffusivity mm^2/s

Conductivity W/(m^°K)

Cp J/gK

Pulse type

1

25.0

In-plane, i., heatl.

6.746

2.195

0.788

3 (long)

2

25.0

In-plane, i., heatl.

6.846

2.228

0.788

3 (long)

3

25.0

In-plane, i., heatl.

6.768

2.203

0.788

3 (long)

Mean:

25.0

6.787

2.209

0.788

Std. Dev.:

0.0

0.052

0.017

0.000

Figure 29. Thermal diffusivity results of the thick crosslinked mats

Figure 30. Thermal diffusivity values according to the thickness

공유 결합과는 관계없이 지금까지 측정한 두께에 따른 열확산계수 값을 그래프로 나타내었다. 그래프를 통해서 두께 $50\mu\text{m}$ 이내에서는 $1,000\text{ mm/s}^2$ 정도의 높은 열확산계수를 나타내지만, $100\mu\text{m}$ 이상에서는 10 mm/s^2 내외로 열확산계수가 급격히 떨어지는 경향을 확인할 수 있다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 탄소나토티브 매트 제조에 있어 진공 여과 장치를 이용하기 때문에 두께가 증가함에 따라 여과 후 매트에 충분한 압력이 가해지지 않아 제대로 공유 결합이 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.

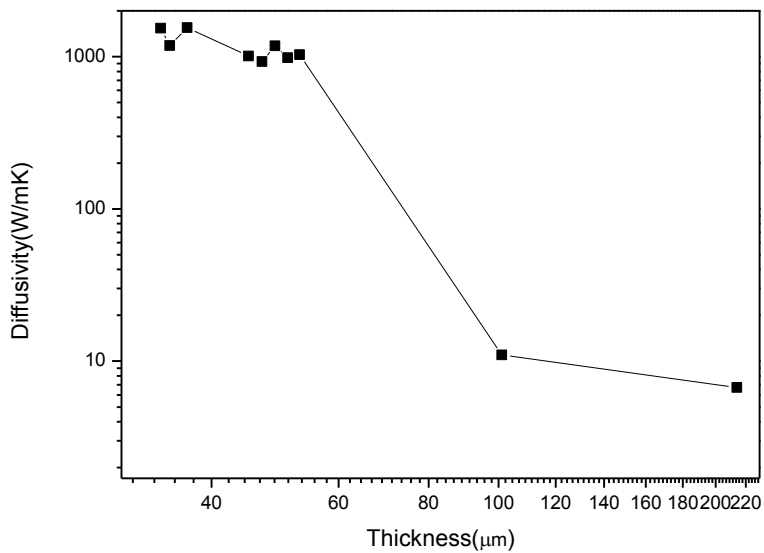


Figure 30. Thermal diffusivity values according to the thickness

4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브 간 공유 결합을 유도하여 수평 방향의 열적 특성이 좋은 탄소나노튜브 매트 제조하기 위해 가교제인 벤조퀴논을 이용, 진공 여과 방법을 사용하여 공유 결합된 탄소나노튜브 매트를 제조하였다.

먼저 벤조퀴논 용액과 탄소나노튜브 분산액을 섞어 탄소나노튜브 간 공유 결합을 유도하였으며, 네트워크화된 탄소나노튜브 매트를 제조하여 특성을 평가하였다. 육안, 광학현미경을 통한 관찰에서 벤조퀴논을 사용하여 제조한 탄소나노튜브 매트가 여과지에서 더 잘 분리되며, 여과지에서 더 적은 잔량의 탄소나노튜브가 관찰되었다. 그리고 TGA, FT-IR, XPS 분석 결과에서도, 연소 후 무게비와 그래프에서 나타나는 peak 분석을 통해서도 확인할 수 있었다. 또한, 기계적 특성 실험을 통한 응력-변형률 곡선에서도 벤조퀴논을 증가함에 따라 탄소나노튜브 매트 강도가 2배 이상 증가되는 현상이 관찰되었다. 이상의 결과들을 통해 탄소나노튜브가 공유 결합되었음을 확인하였다.

다음으로, 공유 결합된 탄소나노튜브 매트의 열적 특성을 레이저 섬광법, 적외선 카메라와 열분포 필름을 통한 가시적 검증 실험, 마지막으로 유한요소 해석을 통해 평가하였다. 레이저 섬광법을 이용한 측정 결과, 두께 $50\mu\text{m}$ 정도의 시편에서 열확산도는 대략 $1,000\text{mm/s}^2$, 열전도도는 300W/mK 정도로 높은 열적 특성을 나타내었으나, 가시적인 열분포 실험에서는 상반된, 열이 수평 방향으로 전달되지 않는 형태가 관찰되었다. 마지막 검증을 위한 유한요소법을 이용하여 열전달 해석을 수행한 결과도 열이 수평으로 퍼져 나가지 않는 것이 확인되었다. 이러한 결과와 비교하기 위해 공유 결합되지 않은 탄소나노튜브 매트의 수평 방향 열전도도를

레이저 섬광법을 이용하여 측정한 결과, 두께는 $40\mu\text{m}$ 로 조금 차이는 있지만 열확산도는 $1,500\text{mm/s}^2$ 정도로 더 높게 나타났다.

결국, 공유 결합과 열확산도의 관계는 상관 없는 것으로 판단되며, 지금까지 측정값을 토대로 두께와 열확산도의 관계를 비교해본 결과 두께 $50\mu\text{m}$ 이내에서는 $1,000\text{ mm/s}^2$ 정도의 높은 열확산계수를, 두께 $100\mu\text{m}$ 이상에서는 10 mm/s^2 내외로 열확산계수가 급격히 떨어지는 경향을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 탄소나노튜브 매트 제조법에 있어 진공 여과 장치를 이용하기 때문에 두께가 증가함에 따라 여과 후 매트에 충분한 압력이 가해지지 않아 제대로 공유 결합이 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다.

그리고 레이저 섬광법을 통한 실험에서는 측정값이 높게 나타나고, 다른 실험과 해석에서는 측정값이 낮게 나오는 이유는 탄소나노튜브를 통해서 충분하지 않지만 미세하게 열이 전달은 되는데 이러한 미세 신호를 정밀한 측정 장비가 측정하느냐 못하느냐의 문제로 판단된다.

그렇기 때문에 레이저 섬광법을 통한 측정값은 현실적인 값보다 높게 측정된 것으로 볼 수 있으며 정확한 값을 가지도록 수정, 보완이 필요할 것으로 여겨진다.

참고문헌

1. Alexander A. Balandin, *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nature Materials, 2011. 10: p. 569-581.
2. Han, Z. and A. Fina, *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(7): p. 914-944.
3. Mahanta, N.K., et al., *Thermal conductivity of carbon nanofiber mats*. Carbon, 2010. **48**(15): p. 4457-4465.
4. <<http://www.kaneka.co.jp/kaneka-e>>, 2013.12.14
5. US8337800 B2(kaneka corporation) “ Filmy graphite and process for producing the same.
6. Acquah, S., D. Ventura, and H. Kroto, *Strategies to Successfully Cross-Link Carbon Nanotubes*. 2011.
7. Ventura, D.N., et al., *Assembly of cross-linked multi-walled carbon nanotube mats*. Carbon, 2010. **48**(4): p. 987-994.
8. Mehling, H., et al., *Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model*. International Journal of Thermophysics, 1998. **19**(3): p. 941-949.
9. Hay, B., et al., *Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method*. International Journal of Thermophysics, 2005. **26**(6): p. 1883-1898.
10. Baba, T. and A. Ono, *Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements*. Measurement Science and Technology, 2001. **12**(12): p. 2046.
11. Baloch, K.H., N. Voskanian, and J. Cumings, *Controlling the thermal contact resistance of a carbon nanotube heat spreader*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(6): p. 063105-063105-3.
12. Zhang, J., et al., *Enhanced mechanical and electrical properties of carbon nanotube buckypaper by in situ cross-linking*. Carbon, 2013. **63**: p. 125-132.

13. Kumagai, N., S. Matsunaga, and M. Shibasaki, *An efficient synthesis of bicyclic amidines by intramolecular cyclization*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(4): p. 478–482.
14. Sen, R., et al., *Nitrogen-containing carbon nanotubes*. J. Mater. Chem., 1997. **7**(12): p. 2335–2337.
15. Lin, W., et al., *Parametric study of intrinsic thermal transport in vertically aligned multi-walled carbon nanotubes using a laser flash technique*. Carbon, 2012. **50**(4): p. 1591–1603.

Abstract

The main purpose of this research is to fabricate covalently networked carbon nanotube mats having the high thermal conductivity in the horizontal direction

First, add to the crosslinking agent of benzoquinone solution, the covalently networked carbon nanotubes mats were fabricated by using a vacuum filtration apparatus. Then, visual observation and equipment were evaluated qualitatively to verify whether or not covalently attached.

Thereafter, in-plane thermal conductivity of the covalently networked carbon nanotube mats were measured with a laser flash method . As a result, thermal diffusivity of the specimen with thickness about 50 μm was approximately 1,000 mm/s^2 , thermal conductivity was about 300W/mK. However, results of experiments using a infrared camera and a heat distribution film were opposite. In addition, finite element analysis results were also opposite. For comparison with the previous results , in-plane diffusivity of pristine carbon nanotube mats were measured by laser flash method . As a result, the difference in thickness is as little as 40 μm 1,500 mm/s^2 , but rather a higher degree of thermal diffusivity respectively.

Consequently, the thermal diffusivity in the horizontal direction of carbon nanotube mats showed a tendency to rely on a thickness regardless of crosslinking, and reduced drastically 100 μm in thickness. The reason is that thickness increased, the covalent bond was not performed properly by

using a vacuum filtration apparatus. And the reason of difference result of thermal properties between the laser flash method and the others (infrared camera, heat distribution film, finite element analysis) is considered that minor heat transfer could be detect by laser flash method. In the present study, it is believed that there is no correlation between covalent bond and thermal conductivity.

Keywords: *Carbon nanotube, covalent closslinking, laser flash method, thermal diffusivity, thermal conductivity*

Student Number: 2012–22533